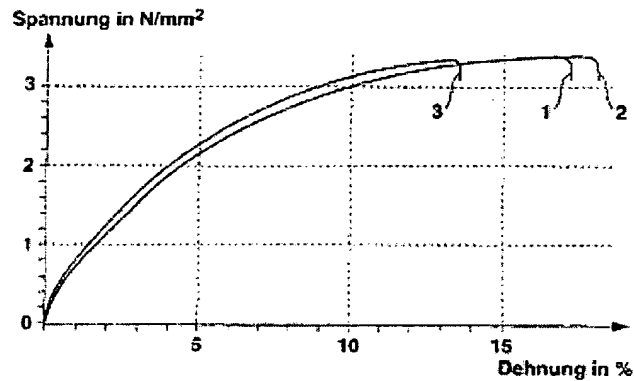


**Fuel cell matrix material made by slip casting includes oxide, binder, plasticizer and anti-foamer and oxide secondary nanoparticles**

**Patent number:** DE19935271  
**Publication date:** 2001-02-08  
**Inventor:** FRIEDRICH MIKE (DE)  
**Applicant:** MOTOREN TURBINEN UNION (DE)  
**Classification:**  
- international: H01M8/02; H01M8/14  
- european: H01M8/02E2C  
**Application number:** DE19991035271 19990727  
**Priority number(s):** DE19991035271 19990727

**Abstract of DE19935271**

The fuel cell matrix material includes oxide secondary nanoparticles, especially zirconia, alumina, titania and/or magnesia, homogeneously mixed into the material. An Independent claim is included for the corresponding method of making the matrix.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

Express Label No.  
EV342540353US



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 199 35 271 A 1

51 Int. Cl. 7:  
H 01 M 8/02  
H 01 M 8/14

21 Aktenzeichen: 199 35 271.2  
22 Anmeldetag: 27. 7. 1999  
43 Offenlegungstag: 8. 2. 2001

DE 199 35 271 A 1

71 Anmelder:  
MTU Motoren- und Turbinen-Union  
Friedrichshafen GmbH, 88045 Friedrichshafen, DE

72 Erfinder:  
Friedrich, Mike, Dipl.-Ing., 84427 St Wolfgang, DE

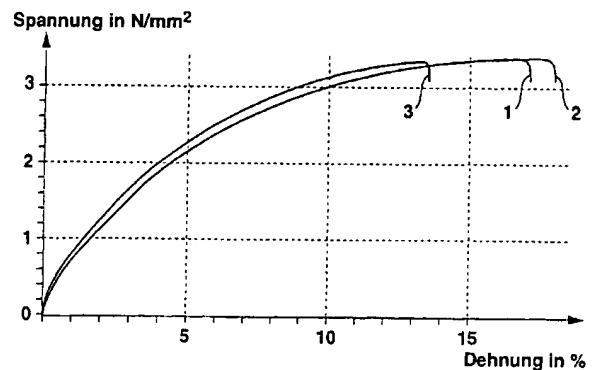
56 Entgegenhaltungen:  
DE 42 38 292 C1  
DE 32 35 241 C2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Matrixmaterial für Brennstoffzellen sowie Verfahren zu seiner Herstellung

57 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Matrixmaterial für eine Brennstoffzelle, welches aus einem Schlickerversatz durch Formgebung und Trocknung herstellbar ist und ein oder mehrere Oxidkeramikpulver, Bindemittel, Plastifizierungsmittel und/oder Entschäumer enthält. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, daß das Matrixmaterial ferner oxidische sekundäre Nanopartikel homogen beigemengt enthält. Das Matrixmaterial zeichnet sich durch hohe Duktilität, d. h. Nachgiebigkeit bei gleichzeitig hoher Festigkeit aus.



DE 199 35 271 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Matrixmaterial für Brennstoffzellen, welches aus einem Schlickerversatz durch Formgebung und Trocknung erhältlich ist und ein oder mehrere Oxidkeramikpulver, Bindemittel, Plastifizierungsmittel und/oder Entschäumer enthält. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Matrixmaterials für Brennstoffzellen sowie dessen Verwendung.

Brennstoffzellen sind Primärelemente, in denen eine chemische Reaktion zwischen einem Gas und einem Elektrolyten stattfindet. Der Elektrolyt ist in eine feinporöse Elektrolytmatrix aufgenommen. Er trennt die Anode von der Kathode und dichtet die Gasräume von Anode und Kathode gegeneinander ab. Im Prinzip wird in Umkehrung der Elektrolyse von Wasser ein wasserstoffhaltiges Brenngas an eine Anode und ein sauerstoffhaltiges Kathodengas an eine Kathode herangeführt und zu Wasser umgesetzt. Die freiwerdende Energie wird als elektrische Energie entnommen. Die gebräuchlichsten Brennstoffzellen sind Schmelzcarbonat-Brennstoffzellen (MCFC) und Oxidkeramik-Brennstoffzellen (SOFC).

Eine konventionelle Matrix besteht im wesentlichen aus  $\text{LiAlO}_2$ , in welchem größere  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körner mit einer Korngröße von etwa 30 bis 40  $\mu\text{m}$  eingearbeitet sind, die als Rißstopper dienen, d. h. sie sollen der Gefahr der Rißbildung in der Matrix während des Betriebs der Brennstoffzelle vorbeugen. Zur Herstellung einer solchen Matrix wird ein Schlickerversatz hergestellt, welcher zu einem Formkörper gegossen und getrocknet wird. Der getrocknete Formkörper wird in die Brennstoffzelle eingebaut und während des Betriebes (bei 500°C bis 1100°C) formiert, d. h. ausgebrannt, so daß die eigentliche, den Elektrolyt aufnehmende Matrix entsteht. Ein derartiges Verfahren ist bspw. aus der DE 42 38 292 C1 bekannt.

Eine neuere Entwicklung eines als Schlicker verarbeiteten Matrixmaterials, welches als "reaction bonded matrix" bezeichnet wird, enthält pulverförmiges metallisches Aluminium als zusätzliche Komponente, welches im Zellbetrieb vollständig durchoxidiert und bei langen Laufzeiten  $\text{LiAlO}_2$  bildet.

Der Nachteil dieser Matrixmaterialien besteht in ihrer Sprödigkeit und der damit einhergehenden schlechten Handhabbarkeit. Die aus dem Matrixmaterial während des Betriebs der Brennstoffzelle resultierende formierte Matrix besitzt ferner nicht die Festigkeit, die für eine lange Laufzeit gewünscht wird. Die Verwendung von Aluminiumpulver führt zwar zu einem festeren "grünen" Matrixmaterial, hat aber den Nachteil, daß das Matrixmaterial nicht mehr als wäßrig dispergierter Schlicker verarbeitet werden kann, da das Aluminiumpulver mit Wasser heftig unter Wasserstoffbildung reagieren würde. Die Verarbeitung erfolgt mit einem oder mehreren organischen Lösemitteln, was mit einem größeren apparativen Aufwand, aufwendigeren Sicherheitsvorkehrungen und höheren Materialkosten einhergeht. Für eine Fertigung in großem Maßstab ist demnach die Verarbeitung des Matrixmaterials als wäßriger Schlicker aus Kosten- und Sicherheitsgründen erwünscht.

Aus der JP 5345665 ist ein keramisches Material bekannt, welches durch Sintern von  $\text{ZrO}_2$  mit oxidischen und nicht-oxidischen Nanopartikeln wie  $\text{SiC}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erhältlich ist. Die Nanopartikel sind im resultierenden kristallinen keramischen Material dispergiert.

Die JP 634523 offenbart ein ebenfalls durch Sintern erhältliches keramisches Material auf der Basis von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , welches  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Whisker sowie Nanopartikel von Metallecarbiden, -nitriden oder -carbonitriden enthält. Derartige keramische Materialien sind nicht als Matrixmaterial für Brennstoffzellen geeignet.

Die WO 98/24139 beschreibt eine dispersoid-verstärkte Elektrode für Brennstoffzellen mit einem keramischen und einem metallischen Netzwerk, wobei im metallischen Netzwerk keramische Partikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser von weniger als 100 nm homogen verteilt sind. Zur Herstellung wird dispersoidverstärktes metallisches Pulver hergestellt, mit keramischem Pulver gemischt und die Mischung gepreßt, entbindert und gesintert. Die nanoskaligen keramischen Partikel dienen dabei lediglich zur Stabilisierung der Ausgangsporengröße der Elektrode, damit die Vergrößerung des elektronenleitenden metallischen Netzwerks während des Betriebs der Brennstoffzelle verhindert wird. Die Nanopartikel wirken dabei der sog. Ostwaldreifung, d. h. dem Kornwachstum als Folge der Selbstdiffusion des Metalls entgegen, so daß die chemische Aktivität des metallischen Netzwerks erhalten wird.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht somit darin, ein Matrixmaterial der o. g. Art sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung bereitzustellen, wobei das Matrixmaterial problemlos handhabbar ist und eine ausreichende Festigkeit aufweist und nach dem Einbau in eine Brennstoffzelle ein schadenfreies Anfahren und Zyklieren der Brennstoffzelle erlaubt.

Die Lösung besteht in einem Matrixmaterial mit den Merkmalen des Anspruchs 1 sowie in einem Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 11. Erfindungsgemäß ist also vorgesehen, daß das Matrixmaterial oxidische sekundäre Nanopartikel homogen verteilt enthält. Diese oxidischen sekundären Nanopartikel werden dem wäßrig dispergierten Schlickerversatz homogen beigemengt.

Das erfindungsgemäße Matrixmaterial ist rein keramisch und zeichnet sich durch eine hohe Plastizität und Festigkeit aus. Das Matrixmaterial ist somit duktil, d. h. nachgiebig bei gleichzeitig hoher Festigkeit. Vermutlich beeinflussen die erfindungsgemäß zugesetzten Nanopartikel die Oberflächenreaktivität der anderen im Matrixmaterial enthaltenen Komponenten und fördern die Ausbildung von Gleitebenen ähnlich wie in Metallen, welche das schadenstolerante Verformen des Matrixmaterials ermöglichen.

Das Matrixmaterial wird im sog. "grünen" Zustand in die Brennstoffzelle bzw. den Brennstoffzellenstapel eingebaut. Beim erstmaligen Anfahren treten aufgrund der unterschiedlichen thermischen Wärmeausdehnungskoeffizienten der metallischen und keramischen Bauteile der Brennstoffzelle thermisch induzierte Spannungen auf, die bei herkömmlicher Ausbildung des Matrixmaterials ohne Nanopartikel zur Bildung von Rissen führen können. Diese Tendenz wird durch die Nanopartikel unterdrückt.

Beim Anfahren und Zyklieren der Brennstoffzelle bewirkt der Zusatz der oxidischen sekundären Nanopartikel ferner eine Verfestigung des in die Brennstoffzelle eingebauten erfindungsgemäßen Matrixmaterials bei Temperaturen von 500 bis 600°C, da die Nanopartikel eine hohe spezifische Oberfläche und eine daraus resultierende hohe Sinteraktivität aufweisen. Die resultierende formierte, d. h. ausgebrannte Matrix zeichnet sich durch eine besonders hohe Festigkeit aus, welche die Festigkeit konventioneller aus wäßrigen System erhältlicher Matrices und auch die Festigkeit der nur aus or-

ganischen Lösemitteln erhältlichen "reaction bonded" Matrices übertrifft, aber dennoch bei gleicher Sintertemperatur wie bisher erhältlich ist.

Vorteilhafte Weiterbildungen ergeben sich aus den Unteransprüchen. Die Nanopartikel bestehen vorzugsweise aus einem Metalloxid, insbesondere  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  und/oder  $MgO$ . Es können selbstverständlich auch Nanopartikel aus verschiedenen Materialien gemischt und dem Schlickerversatz homogen beigelegt werden. Der Anteil der Nanopartikel am Matrixmaterial sollte mindestens etwa 0,1 Gew.-% betragen. Dies entspricht bei gängigen Rezepturen für Schlickerversätze (mit einem Wasseranteil von etwa 40 bis 60 Gew.-%) einem Anteil der Nanopartikel am Schlickerversatz von mindestens etwa 0,5 Ma.-% bezogen auf den Feststoffgehalt des Schlickerversatzes. Die obere Korngröße der Nanopartikel sollte bei etwa 100 nm liegen.

Der erfindungsgemäße Schlickerversatz enthält ein oder mehrere Oxidkeramikpulver, bspw.  $LiAlO_2$  bevorzugt in einem Anteil von 40 bis 60 Gew.-%. Ferner sind ein oder mehrere Bindemittel wie Polyvinylalkohol in einem Anteil von vorzugsweise 3 bis 5 Gew.-%, ein oder mehrere Plastifizierungsmittel in einem Anteil von bspw. 10 bis 20 Gew.-% sowie ein oder mehrere Entschäumer in einem Anteil von bspw. 0,10 bis 0,30 Gew.-% enthalten. Es ist auch zweckmäßig, daß ein oder mehrere Rißstopper wie  $Al_2O_3$ , bspw. in einem Anteil von 20 bis 30 Gew.-%, zugesetzt sind.

Besonders zweckmäßig ist es, dem wäßrig dispergierten Schlickerversatz Essigsäure als Verflüssiger in einem Anteil von etwa 2 bis 6 Gew.-% (dies entspricht etwa 5 bis 10 Gew.-% im getrockneten Schlickerversatz, d. h. im "grünen" Zustand) zuzufügen.

Durch die Verwendung von Essigsäure wird die Stabilität des Schlickerversatzes erhöht, und der pH-Wert, der normalerweise bei 13 bis 14 liegt, kann auf Werte von 6 bis 8 eingestellt werden. Durch den Einfluß des pH-Wertes auf die Viskosität wird die Stabilität des Schlickerversatzes erhöht. Über die Zugabe von Wasser oder Essigsäure kann zu jeder Zeit die Viskosität des Schlickers eingestellt werden. Der Schlickerversatz ist gut reproduzierbar und bleibt über mehrere Tage stabil und verarbeitbar.

Der Anteil des Wassers als Dispersionsmittel im Schlickerversatz sollte auf etwa 40 bis 50 Gew.-% eingestellt werden. Der Schlickerversatz wird vorzugsweise im Folienschlickergußverfahren zu dem Matrixmaterial verarbeitet, welches in "grünem" Zustand in Folienform in die Brennstoffzelle eingebaut wird.

Das erfindungsgemäße Matrixmaterial eignet sich für jede aktive Komponente von MCFC- und SOFC-Brennstoffzellen.

Im folgenden wird ein Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung anhand der beigelegten Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine graphische Darstellung der Bruchdehnung dreier Proben eines erfindungsgemäßen Matrixmaterials;

Fig. 2 eine graphische Darstellung der Bruchdehnung einer Probe eines konventionellen aus einem wäßrigen Schlickerversatz gegossenen Matrixmaterials;

Fig. 3 eine graphische Darstellung der Bruchdehnung dreier Proben eines "reaction bonded" Matrixmaterials;

Ein Foliengießschlickerversatz zur Herstellung eines wäßrig dispergierten Matrixmaterials für MCFC-Brennstoffzellen wurde gemäß der in Tabelle 1 dargestellten Rezeptur hergestellt. Die eingesetzten Nanopartikel können bspw. nach dem aus der DE 43 14 310 C1 bekannten Verfahren hergestellt werden.

Tabelle 1

Eigenschaft	Komponenten	Anteile (Gew.-%)	Versatz getr. (Gew.-%)
Werkstoff	$\alpha$ - $LiAlO_2$	25,97	49,65
Rißstopper	$Al_2O_3$ WCA 40	12,22	23,37
Nanopartikel	$ZrO_2$	0,8	1,53
Verflüssiger	Essigsäure 99,8%	3,66	7,00
Plastifizierer	Glycerin 98-100,5%	7,32	14,00
Entschäumer	Agitan 280	0,10	0,20
Binder	Mowiol 26-88 15%ig (PVA)	2,09	4,00
Oberflächenbehandlungsmittel	Dynol 604	0,13	0,25
Dispergiermittel	ve Wasser	47,70	0,00
Summe		100,00	100,00

Aus dem Schlickerversatz wurde in an sich bekannter Weise (vgl. DE 42 38 292 C1) eine Folie gegossen, die getrock-

net und in grünem Zustand in eine MCFC-Brennstoffzelle eingebaut wurde.

An drei Proben einer solchen getrockneten Folie in "grünem Zustand" (d. h. im Einbauzustand) wurden die Bruchkraft  $R_m$  und die Bruchdehnung gemessen. Zum Vergleich wurde eine Folie eines Matrixmaterial vermessen, welches statt der Nanopartikel dieselbe Menge Rißstopper enthielt. Ferner wurden drei Folien aus einer "reaction bonding" Matrix in gleicher Weise vermessen. Die Ergebnisse der Messungen der Bruchkraft sind in Tabelle 2 dargestellt. Das Bruchdehnungsverhalten der jeweiligen Proben ist den Fig. 1 bis 3 zu entnehmen. Dabei ist die Dehnung in % über der Spannung in  $N/mm^2$  aufgetragen.

Tabelle 2

Matrixmaterial	Matrix mit Nanopartikeln			Matrix ohne N.P.	"reaction bonded" Matrix		
Probe	1	2	3	1	1	2	3
$R_m$ ( $N/mm^2$ )	3,44	3,46	3,37	0,73	1,99	1,88	1,69
Kraftmaximum (N)	38,68	38,89	37,92	6,71	23,33	22,02	19,78
$\epsilon$ -Bruch (%)	16,90	17,79	13,33	./.	4,08	4,02	3,16

Das erfindungsgemäße Matrixmaterial zeigt gegenüber einem vergleichbar zusammengesetzten, jedoch nicht mit Nanopartikeln versehenen Matrixmaterial eine deutliche Steigerung der Bruchkraft  $R_m$  und ein wesentlich besseres Dehnungsverhalten, d. h. das erfindungsgemäße Matrixmaterial ist wesentlich fester. Im Vergleich zur "reaction bonded" Matrix, die aus einem Schlickerversatz mit ausschließlich organischen Lösemitteln gewonnen wird, ist ebenfalls fast eine Verdoppelung der Bruchkraft  $R_m$  festzustellen. Die Bruchdehnung der erfindungsgemäßen Matrix ist sogar um den Faktor 4 größer als bei der "reaction bonded" Matrix. Dabei kann das erfindungsgemäße Matrixmaterial aus einem wäßrig dispergierten Schlickerversatz einfach und kostengünstig hergestellt werden.

#### Patentansprüche

- Matrixmaterial für eine Brennstoffzelle, welches aus einem Schlickerversatz durch Formgebung und Trocknung herstellbar ist und ein oder mehrere Oxidkeramikpulver, Bindemittel, Plastifizierungsmittel und/oder Entschäumer enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Matrixmaterial ferner oxidische sekundäre Nanopartikel homogen beigemischt enthält.
- Matrixmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Nanopartikel aus einem oder mehreren Metalloxiden, insbesondere  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  und/oder  $MgO$  bestehen.
- Matrixmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Nanopartikel am Matrixmaterial mindestens 0,1 Gew.-% beträgt.
- Matrixmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die Oxidkeramikpulver in einem Anteil von 40 bis 60 Gew.-% enthalten sind.
- Matrixmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Korngröße der Nanopartikel höchstens 100 nm beträgt.
- Matrixmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die Bindemittel in einem Anteil von 3 bis 5 Gew.-% enthalten sind.
- Matrixmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die Plastifizierungsmittel in einem Anteil von 10 bis 20 Gew.-% enthalten sind.
- Matrixmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die Entschäumer in einem Anteil von 0,10 bis 0,30 Gew.-% enthalten sind.
- Matrixmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Rißstopper in einem Anteil von 20 bis 30 Gew.-% enthalten sind.
- Matrixmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Essigsäure in einem Anteil von 5 bis 10 Gew.-% enthalten ist.
- Verfahren zur Herstellung eines Matrixmaterials für eine Brennstoffzelle im Schlickergußverfahren aus einem wäßrig dispergierten Schlickerversatz, welcher ein oder mehrere Oxidkeramikpulver, Bindemittel, Plastifizierungsmittel und/oder Entschäumer enthält, dadurch gekennzeichnet, daß ein Schlickerversatz verwendet wird, dem oxidische sekundäre Nanopartikel homogen beigemischt wurden.
- Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß Nanopartikel aus einem oder mehreren Metalloxiden, insbesondere  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  und/oder  $MgO$  verwendet werden.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Nanopartikel am Schlickerversatz mindestens 0,5 Ma.-% bezogen auf den Feststoffgehalt beträgt.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß dem Schlickerversatz ferner ein oder mehrere Rißstopper und/oder Essigsäure zugesetzt werden.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Wassers als Dispersionsmittel auf etwa 40 bis 50 Gew.-% eingestellt wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Matrixmaterial im Folien-schlickergußverfahren hergestellt wird.

# DE 199 35 271 A 1

17. Verwendung eines Matrixmaterials nach den Ansprüchen 1 bis 10 zur Herstellung einer MCFC- oder SOFC-Brennstoffzelle.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

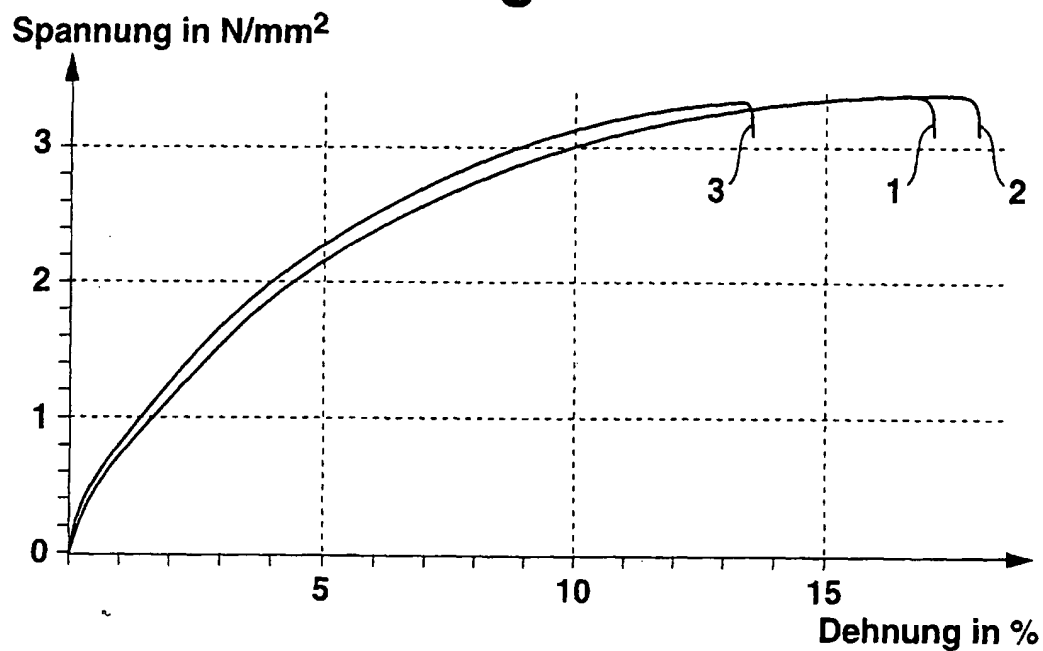
55

60

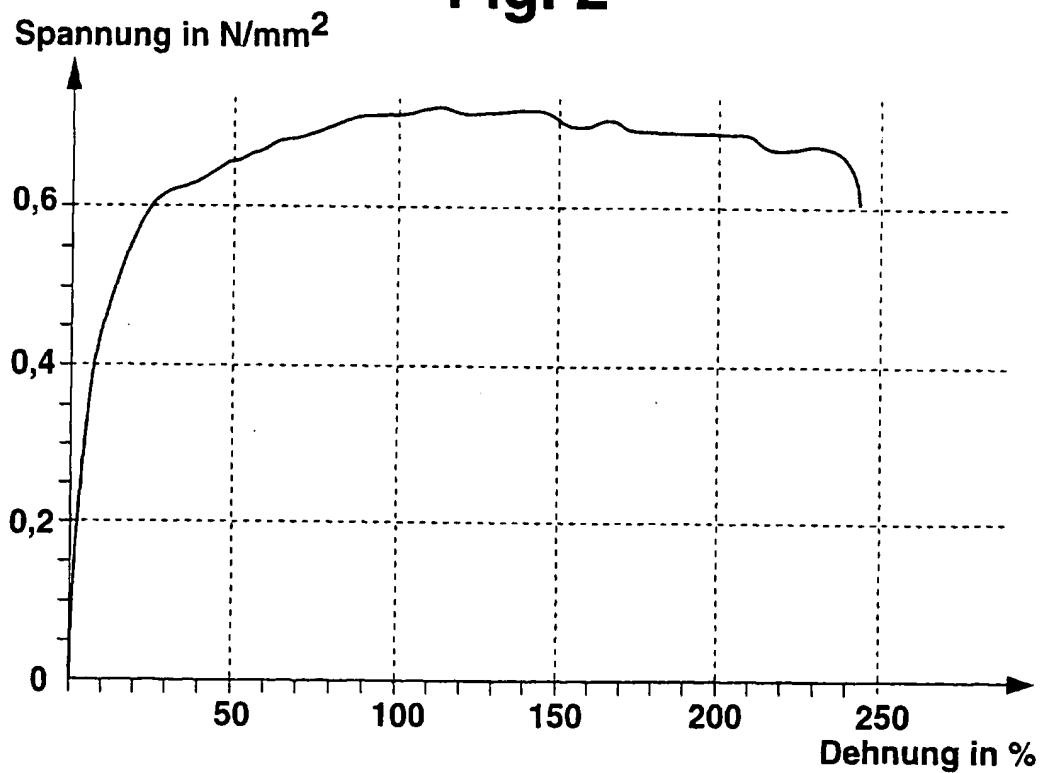
65

- Leerseite -

**Fig. 1**



**Fig. 2**





**Fig. 3**

